

氏名	設楽 浩明
博士の専攻分野の名称	博士 (工学)
学位記号番号	博理工乙第 193 号
学位授与年月日	平成 23 年 3 月 23 日
学位授与の条件	学位規則第 4 条第 2 項該当
学位論文題目	新規光学活性化合物の合成とらせん誘起剤の開発に関する研究
論文審査委員	委員長 教授 廣瀬 卓司 委員 教授 斎藤 雅一 委員 教授 三浦 勝清 委員 准教授 松岡 浩司

論文の内容の要旨

最近、非常に多く用いられるようになった液晶ディスプレイの表示方式は、2枚の直行する偏向板の間にキラルネマチック相の液晶を挟み込み、電流のオン・オフより液晶分子長軸方向の並びを変えることにより、光の明暗を生じさせて表示を行うというものである。

このキラルネマチック相の液晶は、ネマチック相が全体的にらせん構造をとっており、このため液晶相の分類の中ではネマチック相にキラリティを導入したキラルネマチック相に分類される。このらせん構造、液晶の系全体の不斉構造に由来している。言い換えればキラルネマチック相の液晶とは、その棒状の低分子化合物が分子長軸方向には配向しているが、他の位置関係は無秩序になっている状態であるネマチック（液晶）相（**図 1 a**）が、その分子に不斉炭素を持つ場合に系が不斉要素を有するため全体的にらせん状の周期構造を持つ状態となる（**図 1 b**）、この状態であるキラルネマチック相を示す、物質である。また、キラルネマチック相でのらせん状の周期構造は、一種の層構造のようなものであり、**図 1 b**は1/2ピッチを示している。この層間のらせん周期のピッチの長さは、後に記述した方法で測定ができる。

キラルネマチック相は、必ずしも液晶性を持たない光学活性体である不斉分子をネマチック液晶に混ぜても形成される。つまり、光学活性化合物の添加により液晶の系が不斉要素を有する場合でも全体的にらせん状の周期構造を持つ状態となる（**図 1**）、この光学活性体は、らせん構造を生じさせるのでらせん誘起剤と呼ばれている。

一般的に実際の液晶ディスプレイには、ほとんどネマチック液晶とらせん誘起剤の混合物が使用されている。

また、らせん誘起剤のらせん形成の能力指標であるらせん誘起力 (HTP) は、一般にらせん誘起物質の重量%濃度 (c) とらせんピッチ長 (p) の逆数で表示される。すなわち、らせん誘起力は以下の式で表される。

$$\text{HTP} = 1/pc$$

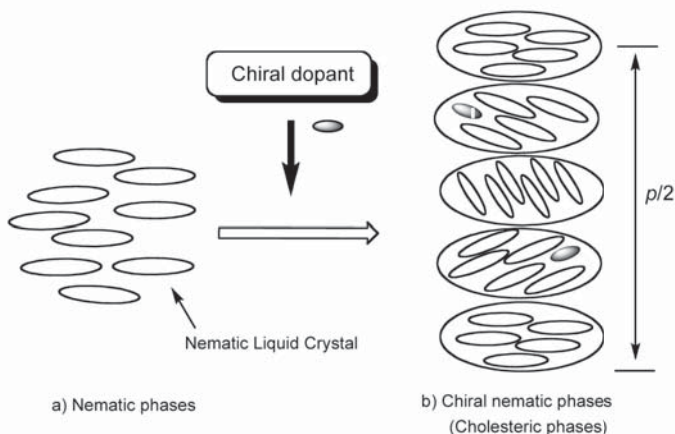


図 1. ネマチック液晶とらせん誘起剤

本研究では、構造の変化とらせん誘起能について系統的に調べることを目的として以下の研究を行った。

最初に市販の光学活性体が存在する 2-フェニルプロピオン酸を用いるらせん誘起剤が、らせん誘起能力に優れていることが既に報告されている。そこで、新たな光学活性 2-フェニルプロピオン酸類を不斉誘導により新規に合成し、不斉炭素が鎖状構造に含まれる図 2 に示すらせん誘起剤を種々合成して、らせん誘起の能力の評価を行った。

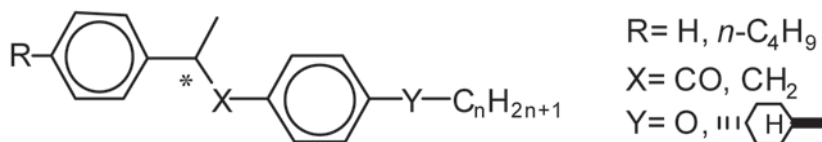


図 2. 2-フェニルプロピオン酸誘導体

次に、天然物などに多く見受けられる不斉炭素が環状構造に含まれる光学活性体のらせん誘起剤としてのらせん誘起力と構造との関係を調べることを目的に、図 3 に示す様なビタミン E に含まれる 2-メチルクロマン-2-カルボン酸を合成し、光学分割により光学活性体を得て各種誘導体を合成し、らせん誘起力と構造の関係を調べることにした。

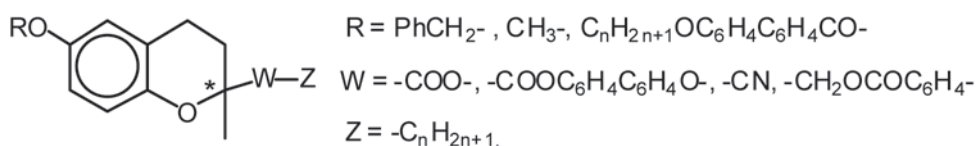


図 3. 2-メチルクロマン-2-カルボン酸誘導体

2-フェニルプロピオン酸誘導体では、ケトン型 ($X = CO, Y = O$) はメチレン型 ($X = CH_2, Y = O$) に比べて HTP 値が小さくなった。さらにフェニルシクロヘキサン環を有する (*S*)-1-[4-(*trans*-4-ブチルシクロヘキシル)フェニル]-2-フェニルプロパン-1-オンが HTP 値 $20.4 \mu m^{-1}$ と大きな値を示した。このことにより、嵩高いフェニルシクロヘキサン環の存在は、らせん誘起力の発現に効果的であると分かった。分子軌道計算でこの誘導体の安定構造を計算すると、ケトン型はアーチ状の構造が安定となるのに対して、メチレン型では棒状構造が安定となり不斉炭素を含む平面構造が広がりホスト液晶との相互作用が大きくなることが分かった。また、フェニルシクロヘキサン環を有する場合は、ケトン型 ($X = CO, Y = Cy$) とメチレン型 ($X = CH_2, Y = Cy$) の何れも棒状構造が安定となった。

次に、2-メチルクロマン-2-カルボン酸誘導体では、6-ベンジルオキシ-2-メチルクロマン-2-カルボン酸エチルが HTP 値 $11.2 \mu m^{-1}$ と比較的大きな値を示した。また、クロマン環部位の 6 位 (芳香環側のフェノール部位) にビフェニル構造を導入した 6-(4'-ドデシルオキシビフェニル-4-カルボキシ)-2-メチルクロマン-2-カルボン酸ブチル も HTP 値 $8.77 \mu m^{-1}$ と同じ誘導体の系統中では大きな値を示した。さらに、クロマン環部位の 6 位 (芳香環側のフェノール部位) のベンジル基をメチル基に変えた、6-メトキシ-2-メチルクロマン-2-カルボン酸 (4'-ドデシルオキシ)-4-ビフェニルでは、らせん誘起力が認められなくなった。即ち、クロマン環部位の 6 位に存在する芳香環がらせん誘起力の発現に大きく寄与するという構造的効果は注目すべき特徴が分かった。2-フェニルプロピオン酸誘導体と同様に分子軌道計算でこの誘導体の安定構造を計算すると、棒状構造が安定となる。また、エステル体と比べて HTP 値が小さくなった 6-ベンジルオキシ-2-シアノ-2-メチルクロマンは、各種スペクトルによりニトリル基がアキシャル位に配座した L 字状の構造であると分かった。

論文の審査結果の要旨

本学位論文審査委員会は、当該論文の発表会を1月13日（木）に公開で開催し、研究発表の後、活発な質疑と論文内容の審査を行った。以下に、発表内容と審査結果を要約する。

液晶ディスプレイの表示方式は、原理的には2枚の直行する偏向板の間にキラルネマチック相の液晶を挟み込み、電流のオン・オフより液晶分子長軸方向の並びを変えることにより、光の明暗を生じさせて表示を行うというものである。キラルネマチック相の液晶は、ネマチック相が全体的にらせん構造を形成するが、このためには光学活性な液晶分子かアキラルなネマチック相を形成する液晶に光学活性な分子を添加した材料が用いられる。その結果、キラルネマチック相の液晶は、棒状の低分子化合物が分子長軸方向には配向しながら、他の位置関係は無秩序になっている状態であるネマチック（液晶）相（**図 1 a**）が、全体的にらせん状の周期構造を持つ（**図 1 b**）。このらせん構造は液晶の系全体の不斉構造に由来し、キラルネマチック相でのらせん状の周期構造は、一種の層構造であり、**図 1 b**は1/2ピッチを示している。この層間のらせん周期のピッチの長さは、後に記述した方法で測定ができる。

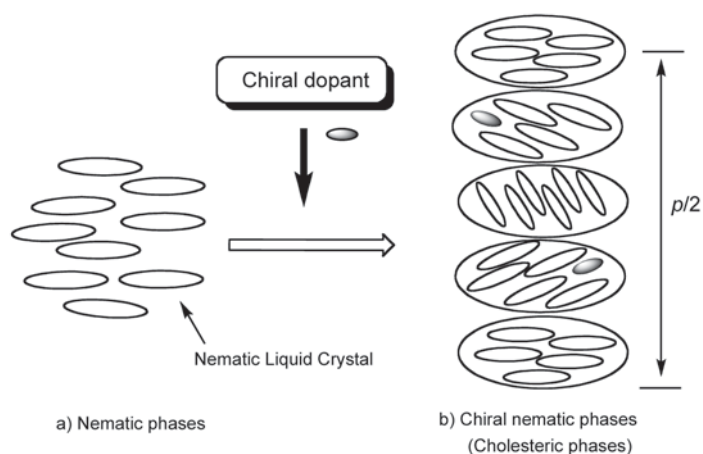


図 1. ネマチック液晶とらせん誘起剤

キラルネマチック相の形成のために添加する光学活性な分子は、キラル添加剤あるいはらせん誘起剤と呼ばれ、液晶系は全体が不斉要素を有する（**図 1**）。実際の液晶ディスプレイには、ほとんどアキラルなネマチック液晶とらせん誘起剤の混合物が使用されている。

らせん誘起剤のらせん形成の能力指標であるらせん誘起力 (HTP) は、一般にらせん誘起物質の重量%濃度 (c) とらせんピッチ長 (p) の逆数で表示される。すなわち、らせん誘起力は以下の式で表される。

$$\text{HTP} = 1/pc$$

本研究では、らせん誘起剤の構造の変化とらせん誘起能について系統的に調べることを目的として以下の研究を行った。

市販の光学活性体が存在する 2-フェニルプロピオン酸を用いるらせん誘起剤が、らせん誘起能力に優れていることが既に当該研究室から報告されていることを基にして、新たな光学活性 2-フェニルプロピオン酸類を不斉誘導により新規に合成し、不斉炭素が鎖状構造に含まれる**図 2**に示すらせん誘起剤を種々合成して、らせん誘起の能力の評価を行った。

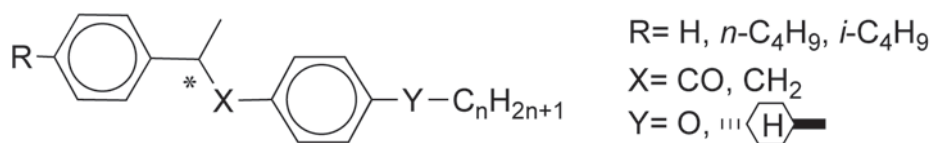


図 2. 2-フェニルプロピオン酸誘導体

その結果、ケトン型 (X = CO, Y = O) はメチレン型 (X = CH₂, Y = O) に比べて HTP 値が小さくなった。さらにフェニルシクロヘキサン環を有する (*S*)-1-[4-(*trans*-4-ブチルシクロヘキシル)フェニル]-2-フェニルプロパン-1-オンが HTP 値 20.4 μm⁻¹ と大きな値を実現できることを示した。

このことにより、実験的ではあるものの嵩高いフェニルシクロヘキサン環の存在は、らせん誘起力の発現に効果的であることを明らかにした。分子軌道計算でこの誘導体の安定構造を計算すると、ケトン型はアーチ状の構造が安定となるのに対して、メチレン型では棒状構造が安定となり不斉炭素を含む平面構造が広がることがわかった。このことは、平面的な構造がホスト液晶との相互作用が大きくなり、これがいずれもらせん誘起力に大きく影響すると解釈を示した。また、フェニルシクロヘキサン環を有する場合は、ケトン型 (X = CO, Y = Cy) とメチレン型 (X = CH₂, Y = Cy) の何れも棒状構造が安定となり、実験結果とよく対応した。

次に、天然物などに多く見受けられる不斉炭素が環状構造に含まれる光学活性体のらせん誘起剤としてのらせん誘起力と構造との関係を調べることを目的に、図 3 に示す様なビタミン E 含まれる 2-メチルクロマン-2-カルボン酸を合成し、光学分割により光学活性体を得て下記の各種誘導体を合成し、らせん誘起力と構造の関係を調べることにした。

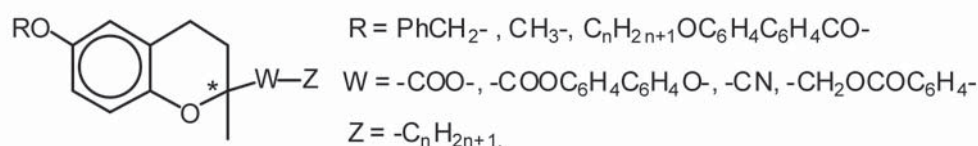


図 3. 2-メチルクロマン-2-カルボン酸誘導体

その結果、6-ベンジルオキシ-2-メチルクロマン-2-カルボン酸エチルが HTP 値 11.2 μm⁻¹ と比較的大きな値を示すことが分かった。また、クロマン環部位の 6 位 (芳香環側のフェノール部位) にビフェニル構造を導入した 6-(4'-ドデシルオキシビフェニル-4-カルボキシ)-2-メチルクロマン-2-カルボン酸ブチルも HTP 値 8.77 μm⁻¹ と同じ誘導体の系統中では大きな値を示した。さらに、クロマン環部位の 6 位 (芳香環側のフェノール部位) のベンジル基をメチル基に変えた、6-メトキシ-2-メチルクロマン-2-カルボン酸 (4'-ドデシルオキシ)-4-ビフェニルでは、らせん誘起力が認められなくなることが明らかになった。

即ち、クロマン環部位の 6 位に存在する芳香環がらせん誘起力の発現に大きく寄与するという注目すべき特徴、構造的効果が分かった。2-フェニルプロピオン酸誘導体と同様に分子軌道計算でこの誘導体の安定構造を計算すると、棒状構造が安定となる。また、エステル体と比べて HTP 値が小さくなった 6-ベンジルオキシ-2-シアノ-2-メチルクロマンは、各種スペクトルによりニトリル基がアキシャル位に配座した L 字状の構造であると予測された。

本研究で得られた液晶ディスプレイに応用可能ならせん誘起剤の構造とらせん誘起力に関する知見は、今後のらせん誘起剤の開発にとって重要な指針のひとつになると考える。また分子シミュレーションによるらせん誘起力に及ぼす構造変化の影響の解析方法もまた合成に示唆を与える得るものであることが示された。

以上のように、本論文は光学活性化合物の調製とそれを用いたネマチック液晶用らせん誘起剤の開発ならびに構造とらせん誘起能の関係に関する研究を通して、性能の高いらせん誘起剤を幾つか開発すると同時に、構造化学的な影響、また構造との相関を解析する方法論を提示したものであり、学術的だけでなく工学的な貢献が大きい。よって本審査委員会は博士(工学)の学位に十分値するものと認め、「合格」との判定を行った。